

УДК 661.728.82:678.01:53

**ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СКОРОСТЬЮ
СЕДИМЕНТАЦИИ В АЦЕТОНЕ**

В. М. Голубев, С. Я. Френкель

При расчете молекулярного веса полимеров иногда применяются зависимости типа $[\eta] = K_n M_n^a$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, M_n — среднечисленный молекулярный вес, K_n и a — параметры, зависящие от системы полимер — растворитель. Строго говоря, такие формулы можно использовать лишь при определенных условиях: если полимеры гомодисперсны или заранее известно их молекулярновесовое распределение (МВР). В противном случае, как было показано одним из авторов [1], указанные формулы в принципе противозаконны, так как отношение средневязкостного молекулярного веса M_η к M_n сильно зависит от параметра a и МВР образцов. Между тем, существующие формулы для пересчета вязкости ацетатов целлюлозы на молекулярный вес установлены, как правило, именно на основе измерений осмотического давления и без учета полидисперсности фракций [2—3]. Таким образом, пользоваться подобными формулами нужно с большой осторожностью; во всяком случае, они требуют детальной проверки с применением таких методов, как ультрацентрифугирование, свободная диффузия или светорассеяние. Однако такие исследования ацетатов целлюлозы проводились крайне редко [3], носили эпизодический характер и практически не могут быть использованы для расчетов параметров в уравнениях Марка — Куна — Хаувинка (МКХ) для характеристической вязкости и константы седиментации s_0 .

$$[\eta] = K_\eta M_n^a, \quad (1)$$

$$s_0 = K_s M_s^{(1-b)}, \quad (2)$$

где M_s — среднеседиментационный молекулярный вес [1].

Нам известна лишь одна работа [4], где параметры в формулах (1) и (2) найдены из независимых измерений скорости седиментации и диффузии. Однако это исследование было проведено в сравнительно узком интервале молекулярных весов (верхний предел степени полимеризации составлял примерно 500). Кроме того, можно показать [1], что отношение «двойного средневесового» молекулярного веса M_{ww} , который получается при помощи этого метода (и поэтому обозначается M_{sD}), к M_η также довольно сильно зависит от полидисперсности, особенно для таких полимеров, как целлюлоза и ее производные. Поэтому нам представлялось целесообразным исследование ацетатов целлюлозы в более широком диапазоне степеней полимеризации и с привлечением методов, дающих другие типы средних молекулярных весов, более близких по величине к M_η . Это очень важно и для

получения надежных данных о конформации макромолекул в растворе, сведения о которой для ацетатов целлюлозы практически отсутствуют [3, 5].

В данном сообщении представлены результаты определения параметров в соотношениях МКХ для вторичных ацетатов целлюлозы в ацетоне из измерений скоростной седиментации и вязкости с применением инварианта Флори — Манделькерна — Цветкова [5, 6]. На основе этих измерений проведена оценка конформации макромолекул ацетатов целлюлозы в растворе с применением некоторых из существующих гидродинамических теорий.

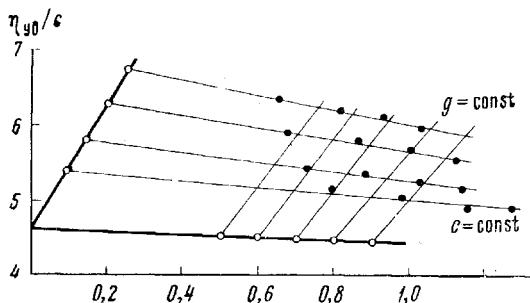


Рис. 1. График для расчета $[\eta]$ при градиенте скорости, равном нулю, для образца 147-2

По оси абсцисс $c + 0,001 \text{ g}$

ством обычных синтетических полимеров, а концентрационные эффекты, наоборот, проявляются сильнее. Поэтому предложенный метод также кратко изложен в данном сообщении.

Методика эксперимента

Образцы и растворители. Образцами для исследования служили фракции, полученные из различных исходных образцов ацетатов целлюлозы осаждением из растворов в ацетоне смесью гентан — ацетон [7]. Содержание ацетильных групп во фракциях определяли омылением серной кислотой с последующей отгонкой уксусной кислоты [8]. Контрольное повторное фракционирование некоторых фракций в системе ацетон — этанол, разделяющихся в основном по степени замещения [9], показано, что химическая гетерогенность первичных фракций мала. Ацетон для измерений седиментации подвергали очистке с перманганатом калия с последующей осушкой окисью кальция и сернокислым кальцием и фракционированной перегонкой. Плотность ацетона при 25° равна $0,7844 \pm 0,0001 \text{ г/см}^3$ для различных его партий. Измерения вязкости и плотности растворов ацетатов целлюлозы проводили в ацетоне марки ч.д.а., однократно перегнанном, так как опыты показали, что дальнейшая очистка не скаживается на результатах измерений.

Вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре, изменение градиента скорости в котором достигается поворотом [10]. Мы несколько изменили конструкцию вискозиметра, расположив шарик под углом к капилляру, что дает лучшие условия истечения при больших отклонениях капилляра от вертикали. Диаметр капилляра равен 0,29 мм, длина его около 100 мм, объем шарика $\sim 0,5 \text{ мл}$. Градиент скорости g растворителя (ацетона) можно менять в пределах от 700 до 2000 сек^{-1} (имеется в виду усредненный градиент скорости, так как для экстраполяции к нулевому градиенту можно использовать именно эту величину [5]). Для получения значения $[\eta]$ при $g = 0$ применяли двойную экстраполяцию построением графика приведенной удельной вязкости $\eta_{\text{уд}} / c$ в зависимости от сложного аргумента $c + m'g$ (c — концентрация в г/дл , m' — постоянная) [11]. На рис. 1 показан типичный график $\eta_{\text{уд}} / c$ от $c + 0,001 \text{ g}$ для одной из фракций ацетилцеллюлозы. Анализ результатов измерений ряда образцов показал, что градиент скорости в указанных выше пределах оказывает заметное влияние на удельную вязкость лишь для сравнительно высокомолекулярных ацетатов целлюлозы с величиною $[\eta] \geq 3 \text{ д.л./г.}$.

Седиментация. Скорость седиментации определяли на ультрацентрифуге с воздушным приводом (ФИВЕ, ФРГ), оснащенной фазоконтрастной пластинкой, в кювете толщиной 9 мм. Отсутствие регулирующего устройства для получения заданной температуры T опыта исключало возможность изучения седиментации при стандартной температуре 25° (при которой выполнены остальные измерения). Причем в системах, где имеются значительные концентрационные эффекты, обычная поправка $\eta_T (1 - v\rho)_{25} / \eta_{25} (1 - v\rho)_T$ (η и ρ — вязкость и плотность раствора

Расчеты констант седиментации проведены новым методом, позволяющим исключать одновременно эффекты секториального разбавления и гидростатического сжатия при произвольном времени начала седиментации. Пренебрежение этими эффектами может оказать существенное влияние на конечные результаты анализа, если к тому же учесть, что для полимеров с полужесткими цепями константа седиментации является более слабой функцией молекулярного веса по сравнению с большинством

соответственно и v — парциальный удельный объем полимера) уже незаконна, так как в ней не учтено изменение концентрации с изменением температуры, которое в свою очередь влияет на скорость седиментации. Поэтому в нашей работе применялся следующий прием. Каждая серия растворов исследуемого образца с различной концентрацией прокручивалась в ультрацентрифуге по возможности при одной температуре, не обязательно близкой к стандартной. Разница между температурой каждого опыта и средней температурой серии опытов обычно не превышала $\pm 0,5^\circ$. В этом случае для нахождения скорости седиментации полимера в каждом растворе при средней температуре серии достаточно вводить поправку только на изменение вязкости растворителя. Затем экстраполяцией определяли величину s_0 при бесконечном разбавлении, которую приводили к стандартной температуре обычным путем. Температура в ходе каждого опыта колебалась в пределах $\pm 0,1^\circ$. Для всех исследованных образцов кривые градиента показателя преломления имели незначительную асимметрию, поэтому смещения рассчитывали по максимуму кривой градиента.

Парциальный удельный объем ацетатов цефлюлозы определяли при помощи бикапиллярного никрометра [12] объемом около 30 мл. Точность определения плотности растворов составляла $\pm 0,00001 \text{ г}/\text{см}^3$, что дает возможность получать кажущийся удельный объем $v_{\text{каж}}$ с ошибкой порядка $\pm 0,005 \text{ см}^3/\text{г}$ при концентрациях 0,2—0,3% [13]. Поскольку для исследованных образцов отсутствовала заметная концентрационная зависимость $v_{\text{каж}}$ вплоть до 1,5—2%, величина $v_{\text{каж}}$ приравнивалась к парциальному удельному объему.

Сомотрия. Измерения среднечисленного молекулярного веса образцов проводили в модифицированных [14] осмометрах Зимма — Мейерсона с мембранны «Ультрацеллафильтр» (Геттинген, ФРГ) статическим и динамическим методами. В качестве растворителей использовали ацетон и диметилформамид. Влияние растворителя на величину M_n не обнаружено.

Расчет седиментационных коэффициентов

Наиболее строгое рассмотрение седиментации макромолекул в поле ультрацентрифуги для растворов, в которых коэффициент седиментации зависит от концентрации и гидростатического сжатия, предложил Фудзита [15]. Он получил следующую формулу, описывающую изотермическую седиментацию гомодисперсного полимера, диффузией которого в процессе опыта можно пренебречь:

$$\ln(x/x_0)/\omega^2(t-t_0) = s_c \{1 + K[(x/x_0)^2 - 1]\}, \quad (3)$$

где ω — угловая скорость ротора; t_0 — время начала седиментации; x — положение границы между раствором и растворителем в момент времени t ; x_0 — положение мениска; s_c — коэффициент седиментации для данной начальной концентрации раствора c , отнесенный к положению мениска, т. е. к атмосферному давлению. Коэффициент K равен

$$K = [k_s c - m(1 + 2k_s c)] / 2(1 + k_s c), \quad (4)$$

где k_s — параметр, определяющий зависимость коэффициента седиментации от концентрации раствора:

$$s_c = s_0 / (1 + k_s c), \quad (5)$$

m — гидростатический параметр, равный

$$m = \mu \rho_0 \omega^2 x_0^2 / 2, \quad (6)$$

где ρ_0 — плотность растворителя; μ — постоянная, которая учитывает изменения с давлением плотности, вязкости и парциального удельного объема в данной системе полимер — растворитель.

Используя формулу (3), нетрудно определить величину s_c построением зависимости $\ln(x/x_0)/\omega^2(t-t_0)$ от $(x/x_0)^2 - 1$, которая является линейной. Было показано также, что эта формула приложима и к полидисперсным полимерам, если рассчитывать смещения по второму моменту кривой градиента показателя преломления [16].

Основной помехой для практического использования этого метода является произвольность выбора момента начала седиментации. Метод расчета начала седиментации из графика $\ln x$ в зависимости от t непригоден для

рассматриваемых систем ввиду нелинейности этой зависимости. Еще более произвольным является способ определения величины t_0 как времени, при котором число оборотов ротора достигает $2/3$ его рабочей скорости [17]. Между тем величина t_0 , особенно в коротких опытах, оказывает существенное влияние на результаты расчета коэффициента седиментации, как было продемонстрировано Блэйром и Вильямсом [16]. Они предложили брать такое значение t_0 , при котором среднее квадратичное отклонение экспериментальных точек линейной зависимости (3) будет минимальным. Однако этот способ довольно громоздок и пригоден только в том случае, если эти отклонения действительно вызваны случайными причинами при проведении опытов и обработке седиментационных диаграмм. Поэтому целесообразнее вообще исключить величину t_0 из расчетов. Покажем, что это удается сделать, так как произведение $K[(x/x_0)^2 - 1]$ обычно много меньше единицы. Собственно, формула (3) наиболее точна только при этом условии, т. е. на ранних стадиях ультрацентрифугирования [15]. В самом деле, разность $(x/x_0)^2 - 1$ должна быть порядка 0,2, если седиментирующая граница проходит около половины столба жидкости в стандартной кювете. Величина же коэффициента K , который в отсутствие концентрационных эффектов равен $m/2$, составляет для обычных органических растворителей примерно 0,5 [16, 18]. Концентрационные эффекты, очевидно, уменьшают это значение. Таким образом, с хорошим приближением вместо формулы (3) можно записать

$$\{1 - K[(x/x_0)^2 - 1]\} \ln(x/x_0) = s_c \omega^2 (t - t_0). \quad (7)$$

Если взять разность между любой парой точек соответствующего графика, можно исключить время начала седиментации. Из формулы (7) следует, что

$$Y = K + s_c X, \quad (8)$$

$$Y = \Delta \ln(x/x_0) / \Delta \{[(x/x_0)^2 - 1] \ln(x/x_0)\}, \quad (8a)$$

$$X = \omega^2 \Delta t / \Delta \{[(x/x_0)^2 - 1] \ln(x/x_0)\}. \quad (8b)$$

В левой и правой частях формулы (8) содержатся лишь экспериментально определяемые частные (8a) и (8b), которые связаны линейной зависимостью, что дает возможность находить обе величины s_c и K . Из формулы можно получить и другое аналогичное соотношение

$$\Delta \ln(x/x_0) / \Delta t = s_c \omega^2 + K \Delta \{[(x/x_0)^2 - 1] \ln(x/x_0)\} / \Delta t, \quad (9)$$

которое также можно использовать для нахождения указанных величин.

На рис. 2 представлена зависимость величины Y от X (формулы 8a и 8b) для некоторых из исследованных образцов ацетатов целлюлозы. Как видно из этого рисунка, в широком интервале смещений и угловых скоростей выполняется соотношение (8). Аналогичные зависимости получены и для других образцов в исследованном диапазоне концентраций, за исключением двух самых низкомолекулярных фракций, графики $Y - X$ которых заметно искривлялись. В этом случае, вероятно, начинает сказываться диффузия. Поэтому коэффициенты седиментации этих фракций рассчитывали из начального наклона графика $\ln x$ от t . Зависимость коэффициентов седиментации ацетатов целлюлозы в ацетоне от концентрации растворов хорошо описывается уравнением (5) (рис. 3, см. также [4]). Таким образом, предложенная выше методика расчета седиментационных коэффициентов вполне приложима к данной системе.

Используя эту методику, можно количественно оценить влияние центробежного разбавления и гидростатического сжатия на скорость седиментации. Из формул (4) и (6) нетрудно получить величину

$$Z \equiv [k_s c - 2K(1 + k_s c)] / (1 + 2k_s c)x_0^2 = \mu_0 \omega^2 / 2, \quad (10)$$

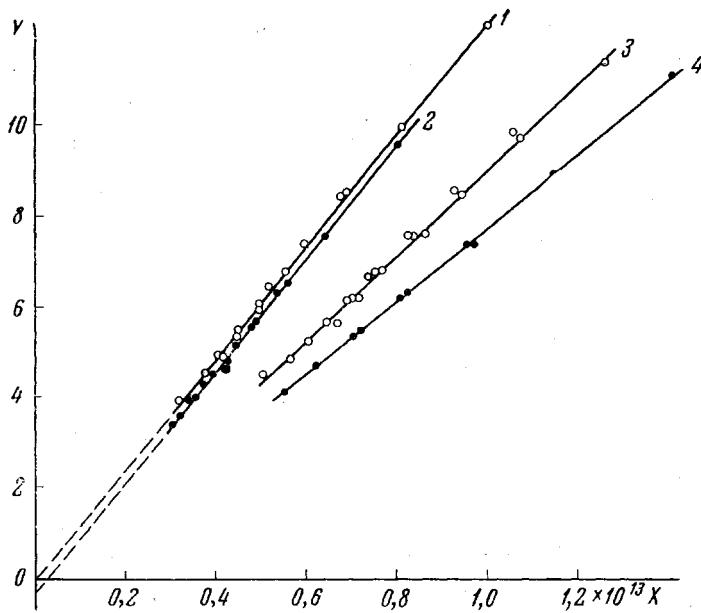


Рис. 2. Зависимость величины Y от X для некоторых образцов ацетатов целлюлозы:

1 — 147-1, 0,104 г/дл, 30 000 об/мин; 2 — то же, 51 000 об/мин; 3 — 147-8, 0,102 г/дл, 48 000 об/мин; 4 — А-5, 0,253 г/дл, 48 000 об/мин

которая определяется экспериментально и для данной системы зависит только от квадрата угловой скорости. На рис. 4 показана зависимость (10) для изученной здесь системы. Величина постоянной μ , рассчитанная из наклона прямой на рис. 4, оказалась равной $1,5 \cdot 10^{-9}$ см·сек 2 ·г $^{-1}$. Эксперимент и расчеты показали, что для ацетатов целлюлозы в изученном интер-

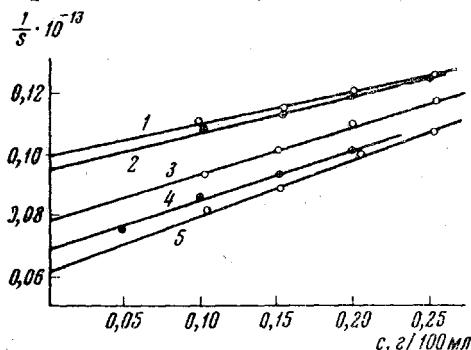


Рис. 3

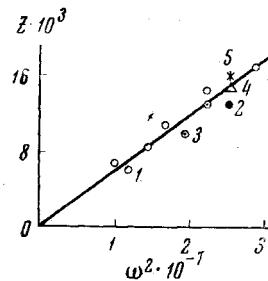


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость обратного коэффициента седиментации от начальной концентрации растворов:
1 — А-5; 2 — 147-8; 3 — 114-5; 4 — 114-3; 5 — 147-1

Рис. 4. Зависимость величины Z от квадрата угловой скорости для растворов ацетатов целлюлозы в ацетоне:

1 — 147-1; 2 — 147-8; 3 — 114-3; 4 — 114-5; 5 — А-5

вале молекулярных весов давление оказывает превалирующее влияние на скорость седиментации. Пренебрежение указанными эффектами при скоростях от 40 до 50 тыс. об/мин приводит к систематическому занижению вели-

чины коэффициентов седиментации на 2—5%, тогда как точность определения последних порядка $\pm 1\%$. При дальнейшем увеличении центробежного поля влияние давления, очевидно, будет еще большим.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены наши результаты анализа различных характеристик исследованных образцов. Изменения в степени замещения γ фракций, как видно из табл. 1, невелики, поэтому в дальнейших расчетах использовали среднюю величину молекулярного веса мономерного звена

Таблица 1

Результаты измерений степени замещения, плотности, вязкости, седиментации и осмотического давления растворов ацетатов целлюлозы

Фракции,* №	Исходная целлюлоза	γ	$v, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta], \text{дл/с}$	$s_0, \text{сек}^{-1}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_{s\eta} \cdot 10^{-5}$	$M_{s\eta}/M_n$	$(R^2)^{1/2}, \text{Å}$	$(R^2_0)^{1/2}, \text{Å}$
147-1	Хлопковый линт	2,34	0,687	5,05	16,7	1,50	2,69	1,79	375	300
147-2	То же	2,34	0,687	4,55	16,0	1,36	2,39	1,76	355	285
147-8	»	2,25	0,692	1,90	10,5	0,66	0,83	1,26	200	170
114-3	»	2,29	0,698	3,70	14,7	1,45	1,93	1,33	315	255
114-5	»	2,36	0,697	2,90	12,8	1,10	1,39	1,26	265	215
44-9	»	2,38	0,690	0,79	7,0	0,26	0,29	1,12	110	100
A-5	Древесная	2,38	0,700	1,73	10,0	—	0,76	—	190	160
A-7	То же	2,33	0,700	1,23	8,4	0,40	0,49	1,22	150	130

* Первая цифра обозначения фракции указывает номер партии ацетата целлюлозы, полученного на камеральной установке НИИСС, вторая — номер фракции; образец А — американский ацетат целлюлозы.

$M_0 = 260$, соответствующую значению $\gamma \approx 2,34$ (это соответствует 54% связанный уксусной кислоты).

Используя результаты измерений седиментации и вязкости, можно найти молекулярный вес M на основе инварианта [6]:

$$N_A \eta_0 s_0 ([\eta] / M^2)^{1/3} / (1 - V_{p0}) = \Phi^{1/3} P^{-1}, \quad (11)$$

где N_A — число Авогадро; η_0 — вязкость растворителя ($3,09 \cdot 10^{-3} \text{ пуз}$); Φ и P — параметры, зависящие от гидродинамических взаимодействий звеньев. Отношение $\Phi^{1/3} / P$ практически постоянно для линейных полимеров [1, 5, 6] и обычно принимается равным $2,5 \cdot 10^6$, как было установлено из экспериментальных данных для полимеров с гибкими цепями. Однако для полужестких макромолекул целлюлозы и некоторых ее производных экспериментальная величина $\Phi^{1/3} / P$ оказывается весьма близкой к теоретическому значению $2,78 \cdot 10^6$ [6, 19, 20], поэтому в дальнейших расчетах мы предпочли именно это значение. На конечных результатах выбор точного значения $\Phi^{1/3} / P$ почти не сказывается (не отражается на значениях параметров a и b) и вносит неопределенность около 5% в абсолютные значения M , что укладывается в обычные рамки точности измерений [1].

Для полидисперсных полимеров формула (11) дает некоторый гидродинамический средний молекулярный вес $M_{s\eta}$. Можно показать из анализа различных типов средних молекулярных весов [1], что для линейных полимеров в хороших растворителях $M_w > M_\eta > M_{sD}$ и $M_{s\eta} > M_{sD}$, где M_w — средневесовой молекулярный вес. Следовательно, можно ожидать, что для достаточно узких фракций гидродинамический средний $M_{s\eta}$ близок M_η . Более точную оценку соотношения различных средних молекулярных

весов можно легко сделать для распределения Шульца [21], удобного тем, что его моменты любого порядка элементарно выражаются через Г-функции. Для любых значений параметра полидисперсности k это распределение можно записать как

$$q_n(M) = a^{k+1} M^k e^{-\alpha M} / \Gamma(k+1), \quad (12)$$

где $q_n(M)$ — численная функция распределения по молекулярному весу; a — второй параметр распределения. Соотношения между некоторыми гидродинамическими средними для этого распределения при различных значениях k и для различных типов гидродинамической гомологии приведены в монографии [1]. Здесь мы рассчитали интересующие нас соотношения между величиной M_{sn} и величинами M_n , M_η и M_s для трех распределений Шульца с экспонентами $a = 0,8$ и $b = 0,6$ (табл. 2). Сравнение отношений M_{sn}/M_n , измеренных (табл. 1) и вычисленных (табл. 2), показывает, что полидисперсность исследованных образцов сравнительно мала и в терминах распределения (12) соответствует параметру k в пределах от 0 до 4.

Чтобы проверить это независимым способом, для двух фракций (147-2 и 114-5) полидисперсность была рассчитана непосредственно из седиментационных диаграмм. Распределение по коэффициентам седиментации для каждой концентрации находилось обычным путем [5] с последующей экстраполяцией кривых dc/ds от s к бесконечному разбавлению [15].

Для образца 114-5 предварительно исключалось расширение границы в результате диффузии также по обычной методике [5]. Результатирующие распределения $q_w(s)$ (весовые функции распределения) для этих образцов представлены на рис. 5. Влияние гидростатического сжатия не учитывали, так как для оценки полидисперсности мы воспользовались отношением z -среднего молекулярного веса M_z к средневесовому, которое,

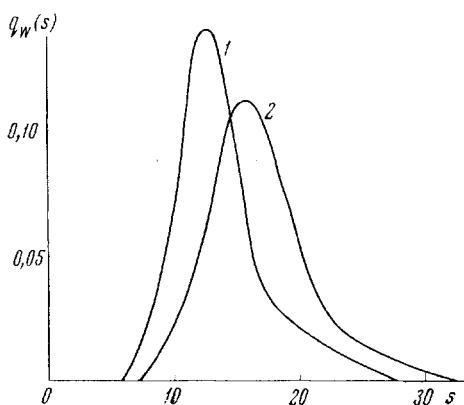


Рис. 5. Распределение седиментационных коэффициентов для фракций ацетилцеллюлозы (распределения нормированы):

1 — образец 114-5; 2 — образец 147-2

Таблица 2

Значения некоторых отношений между средними молекулярными весами для различных типов распределения Шульца

Тип распределения	$a = 0,8$ и $b = 0,6$; линейный полимер в хоршем растворителе					
	M_w/M_n	M_{sn}/M_n	M_{sn}/M_η	M_{sn}/M_s	M_{sD}/M_η	M_{sD}/M_s
$k = 0$	2 : 1	1,792	0,947	1,042	0,740	0,814
$k = 1$	3 : 2	1,394	0,961	1,028	0,826	0,885
$k = 4$	6 : 5	1,157	0,981	1,014	0,916	0,947

по-видимому, мало зависит от того, вводятся поправки на сжатие или нет, как было найдено для отношения M_w/M_n для полистирола в циклогексане [16, 17]. Можно показать, что для не слишком широких распределений дисперсия распределения $q_w(s) — \sigma_s^2$ и дисперсия $q_w(M) — \text{весовой функции распределения по молекулярному весу} — \sigma_w^2$ связаны соотношением [22]

$$\sigma_s^2 / \sigma_w^2 = (1 - b)^2 (M_z / M_w - 1). \quad (13)$$

Обработка распределений, показанных на рис. 5, с использованием формулы (13) для $b = 0,6$ показала, что отношение M_z / M_w для обоих образцов около 1,2, что соответствует параметру $k \approx 3$ для распределения (12) и также свидетельствует (с учетом реально достижимой точности данной оценки) об умеренной полидисперсности фракций.

Таким образом, как следует из табл. 2, можно принять с точностью не хуже $\pm 4\text{--}5\%$, что величина $M_{s\eta}$ для исследованных образцов ацетатов

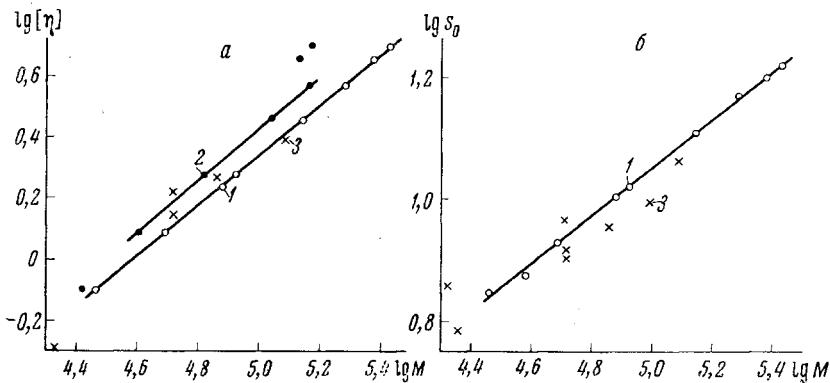


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости (а) и коэффициента седиментации (б) от молекулярного веса ацетатов целлюлозы:

1 — калибровка по $M_{s\eta}$; 2 — по M_n ; 3 — по M_z [4]

целлюлозы близка как к средневязкостному, так и к среднеседimentационному молекулярным весам, и калибровка соотношений (1) и (2) с использованием инварианта (11) вполне приемлема. Как видно из рис. 6, где изображены графики зависимостей $[\eta]$ и s_0 от $M_{s\eta}$ в логарифмическом масштабе, незначительные колебания в степени замещения, а также предыстория образцов практически не сказываются на характере гидродинамической гомологии, определяемой параметрами в соотношениях (1) и (2) для $[\eta]$ и s_0 (как и в случае этилцеллюлозы [23] или нитроцеллюлозы [24]). В изученном интервале молекулярных весов эти соотношения имеют вид

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,82}, \quad (14)$$

$$s_0 = 1,2 \cdot 10^{-1} M^{0,39}. \quad (15)$$

Так как характеристическая вязкость ацетатов целлюлозы зависит от степени замещения, то вводилась поправка [25] для приведения величины $[\eta]$ к стандартному содержанию связанной уксусной кислоты, которое было выбрано равным 54 %. Коэффициенты седиментации образцов при расчете параметров формулы (15) также приведены к одной величине парциального удельного объема $v = 0,69 \text{ см}^3/\text{г}$.

Некоторые замечания следует сделать по поводу калибровки по M_n и M_{sD} . Как видно из рис. 6, прямая $\lg [\eta] - \lg M_n$ для ряда фракций практически параллельна прямой $\lg [\eta] - \lg M_{s\eta}$. Отсюда следует, что МВР этих фракций примерно одно и то же [1]. Величины $M_{s\eta} / M_n$ этих фракций действительно близки (табл. 1). Но точки для образцов 147-1 и 147-2 выпадают из указанной прямой. Это и понятно, так как отношение M_n / M_η сильно зависит от полидисперсности образцов даже в ряду родственных довольно узких МВР [4], а, как нетрудно заметить из табл. 2, полидисперсность у этих образцов больше, чем у остальных. Отсюда следует, что калибровка соотношений МКХ для ацетатов целлюлозы по данным осмометрии очень ненадежна даже для фракционированных образцов, особенно в области больших молекулярных весов, где трудно получить однотипные МВР фракций. Аналогичное положение имеет место и при опре-

делении молекулярных весов из измерений седиментации и диффузии. Как уже отмечалось, величина M_{SD} полидисперсных образцов может значительно отличаться от M_n и M_w . Это легко показать на примере того же распределения Шульца (табл. 2). Поэтому подобная калибровка требует очень узких фракций или по крайней мере анализа их МВР. Причем обычно используемая для этих целей величина M_{SD} / M_n еще не может служить надежным критерием полидисперсности, так как для полимеров с полужесткими цепями ($b > 0,5$) гидродинамический средний M_{SD} может оказаться весьма близким к M_n [1]. Только этим, по-видимому, и можно объяснить разброс экспериментальных точек соответствующих зависимостей на рис. 6, заимствованных нами у Холмса и Смита [4].

По данным измерений вязкости и седиментации была проведена оценка некоторых гидродинамических характеристик ацетатов целлюлозы в ацетоне. Для определения размеров макромолекул мы воспользовались теориями вязкости и седиментации полужестких линейных полимеров [19, 26]. В обоих теориях в качестве модели используется персистентная (червеобразная) цепь Порода [5]. Детали подобных расчетов довольно подробно описаны [19, 26, 27], поэтому приведем лишь конечные результаты анализа. Найдено, что число мономерных звеньев λ , укладывающихся на персистентной длине a_0 , характеризующей жесткость цепи, равно 14,7 и 14,5 соответственно из теории константы поступательного трения [26] и теории характеристической вязкости [19]. Отсюда персистентная длина $a_0 = 75 \text{ \AA}$, так как для целлюлозы и ее производных «сухая» длина мономерного звена b_0 , включающего пирановое кольцо и кислородный мост, составляет 5,15 Å. Величина эффективного гидродинамического радиуса r_0 звена цепи оказалась соответственно равной 4,7 и 4,5 Å. Таким образом, для исследованной нами системы обе теории приводят практически к одинаковым результатам в отличие от аналогичных расчетов [19, 26] для нитроцеллюлозы, размеры макромолекул которой, вычисленные из поступательного трения, значительно превышают размеры, найденные из измерений характеристической вязкости. Найденная для ацетатов целлюлозы в ацетоне величина λ в три с лишним раза превышает λ для полимеров с гибкими цепями [5, 19, 26]. Но ацетаты целлюлозы обладают большей гибкостью, нежели нитроцеллюлоза, персистентная длина которой примерно в два раза больше, если сравнивать с результатами расчетов по вязкости, не говоря уже о данных по седиментации. Это лишний раз показывает, что природа заместителей в макромолекулах целлюлозы оказывает весьма существенное влияние на гибкость цепей [20]. По известному значению a_0 для изученных образцов рассчитаны среднеквадратичные радиусы инерции макромолекул (табл. 1).

Следует учесть, что использованные теории вязкости и седиментации относятся к идеальным растворам полужестких макромолекул, где отсутствуют объемные эффекты (набухание). Однако, как показывают экспериментальные данные [5, 20, 28, 29], набухание макромолекул целлюлозы и ее эфиров вследствие жесткости цепей невелико. К тому же измерения осмотического давления в растворах ацетатов целлюлозы в различных растворителях [30] свидетельствуют о том, что ацетон является одним из наиболее «плохих» растворителей для этого полимера. Поэтому влияние объемных эффектов на конформацию макромолекул в данной системе вряд ли будет большим. Тем не менее уместно оценить эти эффекты при помощи вискозиметрических данных. Это попутно даст возможность охарактеризовать другим способом жесткость цепей ацетатов целлюлозы.

Предложенный Флори и Фоксом [31] метод определения невозмущенных размеров макромолекул по вязкости в любом растворителе был в дальнейшем уточнен [32, 33] на основе теорий, учитывающих неоднородное набухание клубков. Хотя подход к решению задачи при этом был различный, конечные уравнения для экстраполяции к θ -точке весьма сходным образом описывают экспериментальные данные. Поэтому здесь мы ограни-

чимся рассмотрением только соотношения Стокмайера и Фиксмана [33]

$$[\eta] = K_0 \sqrt{M} + 0,51 \Phi_0 B M, \quad (16)$$

где $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{21}$ — постоянная Флори ($[\eta]$ в дл/г); B — параметр, характеризующий взаимодействия между сегментами; K_0 — предэкспоненциальный множитель в уравнении МКХ для характеристической вязкости в θ -растворителе:

$$[\eta]_\theta = K_0 M^{1/2}. \quad (17)$$

Формулы (16) и (17) позволяют по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции зависимости $[\eta] / \sqrt{M}$ от \sqrt{M} к $M = 0$, найти невозмущенный среднеквадратичный радиус инерции $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ клубков, так как

$$[\eta]_\theta = \Phi_0 (6 \bar{R}_0^2)^{1/2} / M. \quad (18)$$

Воспользоваться прямо этой методикой мы не можем, ибо она основана на весьма существенном предположении о независимости величины Φ_0 от молекулярного веса. Для гибких цепей в θ -растворителе это так и есть [5], но для полужестких макромолекул эксперимент [5, 20, 28, 29] и теория [19] приводят к сильной зависимости коэффициента Флори от молекулярного веса даже в идеальном растворе (Φ увеличивается с ростом M , достигая Φ_0 лишь при $M \rightarrow \infty$ [19]). Поэтому построение согласно формуле (16) в этих случаях должно приводить к заниженным значениям интерцепта и, следовательно, к большим объемным эффектам, что и наблюдается в действительности [32]. Таким образом, нужно как-то исключить влияние жесткости или протекаемости при подобной экстраполяции. Это удается сделать, так как в конечном счете для полужестких цепей в θ -растворителе выполняется соотношение типа (18), но с коэффициентом пропорциональности $\Phi(M)$, зависящим от молекулярного веса [19]. Отсюда, сохранив прежнее значение K_0 , вместо формулы (17) имеем

$$[\eta]_\theta \Phi_0 / \Phi(M) = K_0 M^{1/2}. \quad (19)$$

Если далее принять, что характер набухания полужестких макромолекул в хороших растворителях такой же, как и для гибких цепей, тогда совершенно аналогичным путем [33] вместо формулы (16) можно получить

$$[\eta] \Phi_0 / \Phi(M) = K_0 \sqrt{M} + 0,51 \Phi_0 B M, \quad (20)$$

т. е., как следует из формулы (20), невозмущенные размеры полужестких клубков нетрудно найти из графика $[\eta] \Phi_0 / \sqrt{M} \Phi(M)$ от \sqrt{M} , если известна функция $\Phi(M)$. Такой график для изученной здесь системы ацетилцеллюлоза — ацетон показан на рис. 7, причем величину $\Phi_0 / \Phi(M)$ для каждого образца рассчитывали из теоретического соотношения (7) работы Эйзнера и Птицына [19], исходя из найденных выше параметров персистентной цепи, т. е. снова пренебрегали неидеальностью. Однако такое приближение, как и при расчете этих параметров, оправдано, поскольку в рассматриваемой области малых объемных эффектов влияние последних (через изменения длины статистического элемента и распределение их относительно центра тяжести) на поправочный коэффициент $\Phi_0 / \Phi(M)$ много меньше, чем влияние жесткости и протекаемости. Вычисленные из полученного при экстраполяции значения $K_0 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ дл} \cdot \text{моль}^{1/2} \cdot \text{г}^{-3/2}$ величины $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$ приведены в табл. 1. Сравнение размеров клубков в θ -точке с размерами в ацетоне (табл. 1) показывает, что коэффициент набухания макромолекул ацетатов целлюлозы действительно невелик в этом растворителе и лежит в пределах 1,1—1,2.

Эти данные позволяют также оценить жесткость цепей по величине отношения невозмущенных размеров к размерам $(\bar{R}_0^2)^{1/2}$, соответствующей цепи со свободным вращением. Если рассчитать последние по формуле [34] $(\bar{R}^2)^{1/2} = 3,08(M/M_0)^{1/2}$ Å, величина $(\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ оказывается равной 3,0, что еще раз подтверждает повышенную жесткость ацетатов целлюлозы по сравнению с синтетическими полимерами [5]. В то же время ацетаты целлюлозы имеют большую гибкость, чем нитроцеллюлоза или этилцеллюлоза, для которых указанное отношение равно примерно 4 [5].

Приведенные выше расчеты показывают, что именно жесткость и, возможно, сопутствующая ей протекаемость в соответствии с теорией [19, 26] приводят к тому, что значения параметров a и b для исследованной системы значительно отличаются от 0,5 — величины, характерной для непротекаемых гауссовых клубков в θ -растворителях. Расчет коэффициента экранирования σ в рамках теории Дебая — Бюхе [35] приводит к величинам 4,3 и 3,3 соответственно по седиментации и вязкости, т. е. в изученном интервале молекулярных весов параметр Цветкова A_0 [5], равный для непротекаемых гауссовых клубков $k\Phi^{1/2}P^{-1}$ (k — постоянная Больцмана), практически уже достигает своего асимптотического значения. Об этом же свидетельствует расчет по данным седиментации параметра Кирквуда — Райзмана [27] $x \sim Z^{1/2}$ (Z — степень полимеризации), который меняется от 0,8 до 2,5. Некоторое несоответствие коэффициентов σ , определенных по вязкости и седиментации, естественным образом объясняется в рамках использованных гидродинамических теорий неравноценностью относительных вкладов гидродинамических взаимодействий между ближними и дальними звенями (положительных и отрицательных взаимодействий) при вращательном и поступательном движении макромолекул. С увеличением жесткости (или протекаемости) эта неравноценность, как известно, усиливается.

Выводы

1. Методами скоростной седиментации в ультрацентрифуге и градиентной вискозиметрии в ацетоне определены некоторые гидродинамические характеристики и полидисперсность ряда образцов ацетатов целлюлозы в диапазоне $M_n 2,6 - 15 \cdot 10^4$ и $\gamma = 2,25 - 2,38$.

2. Установлено, что, как и в случае этилцеллюлозы или нитроцеллюлозы, незначительные колебания γ , а также предыстория образцов практически не отражаются на характере гидродинамической гомологии, определяемой параметрами K_s и b , K_η и a в соотношениях Марка — Куна — Хаувиника для константы седиментации и характеристической вязкости. В ацетоне при 25° эти соотношения имеют вид $s_0 = 1,2 \cdot 10^{-1} M^{0,39}$; $[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,82}$. Данные других измерений [4], выполненных без учета полидисперсности, не укладываются на прямые, соответствующие приведенным формулам, образуя около них констиляцию точек, не коррелируемых одной линией регрессии.

3. Оценка полидисперсности образцов по отношениям $M_{s\eta} / M_n$ и непосредственно по дисперсии распределений седиментационных коэффициентов свидетельствует об умеренной полидисперсности образцов и близком соответствии среднегидродинамических весов $M_{s\eta}$, M_s и M_η (вычисленные расхождения перекрываются средней ошибкой измерений $\pm 4 - 5\%$). Поэтому полученные формулы могут быть рекомендованы для определений

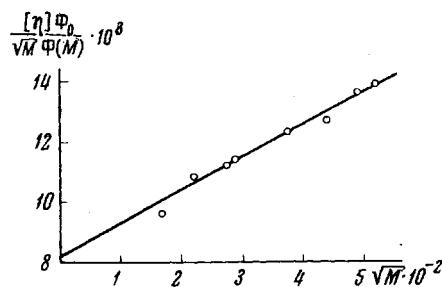


Рис. 7. Зависимость величины $[\eta] \Phi_0 / \sqrt{M} \Phi(M)$ от \sqrt{M} для ацетатов целлюлозы в ацетоне

среднеседиментационного и средневязкостного молекулярных весов нефракционированных образцов ацетилцеллюлозы в указанных пределах γ .

4. Напротив, расхождения между указанными среднегидродинамическими молекулярными весами и M_n в соответствии с теорией [1] достаточно велики и очень чувствительны к колебаниям полидисперсности. Это лишний раз подтверждает недопустимость калибровки вискозиметрических данных по среднечисловому молекулярному весу. Этот результат свидетельствует о возможности оценки полидисперсности по отношениям одного из указанных гидродинамических средних весов к M_n .

5. Анализ гидродинамических данных на основе существующих теорий позволяет однозначно, несмотря на сделанные допущения, отнести макромолекулы ацетатов целлюлозы к категории полужестких клубков со значением персистентной длины 75 Å (что соответствует примерно 14 «сухим» мономерным звеньям). Оценка параметров проницаемости σ и x в теориях Дебая — Бюхе и Кирквуда — Райзмана свидетельствует о том, что для исследованной системы, несмотря на возможную протекаемость клубков, параметр Цветкова A_0 уже достигает своего асимптотического значения. В ретроспективе это оправдывает выбор значения $\Phi^{1/2} \cdot P^{-1} = 2,78 \cdot 10^6$ при расчете молекулярных весов.

6. Предложен альтернативный метод определения невоизмущенных размеров полужестких макромолекул по измерениям вязкости в неидеальном растворителе. По-видимому, аналогичный принцип может быть использован и для гидродинамических параметров, включающих коэффициент поступательного трения.

7. Предложен метод расчета истинных коэффициентов седиментации, не требующий определения времени начала седиментации, для систем, в которых проявляются одновременно эффекты гидростатического сжатия и секториального разбавления. Показана применимость этого метода для изучения скоростной седиментации ацетатов целлюлозы в ацетоне.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, Изд-во «Наука», 1965.
2. W. R. Moore, B. M. Tidswell, J. Appl. Chem., 8, 232, 1958.
3. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Intersci. Publ., N. Y.—Lond., 1966.
4. F. H. Holmes, D. I. Smith, Trans. Faraday Soc., 53, 67, 1957.
5. В. Н. Цветков, В. Э. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
6. L. Mandelkern, R. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
7. P. C. Schegel, R. B. Thompson, Rayon Synthetic Text., 31, 51, 1950.
8. В. М. Голубев, Б. В. Васильев, Е. С. Билимова, Л. Н. Соколова, Химич. волокна, 1966, № 4, 44.
9. A. J. Rosenthal, B. B. White, Industr. and Engng Chem., 44, 2693, 1952.
10. S. Fujishige, J. Kuwana, M. Shiba yama, J. Polymer Sci., B1, 355, 1963.
11. C. Musa, V. Tablino, Polymer, 1, 266, 1960.
12. Н. Баузэр, в книге Физические методы органической химии, под ред. А. Вайсбергера, том 1, Изд. иностр. лит., 1952.
13. B. Rose n, J. Polymer Sci., 17, 559, 1955.
14. R. Chiang, J. Polymer Sci., 36, 91, 1959.
15. H. Fujita, Mathematical Theory of Sedimentation Analysis, Acad. Press., N. Y.—London, 1962.
16. J. E. Blair, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 68, 161, 1964.
17. I. H. Billick, J. Polymer Sci., 62, 167, 1962.
18. M. Wales, S. J. Rehfeld, J. Polymer Sci., 62, 179, 1962.
19. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1725 1962.
20. D. Nealey, Arkiv kemi, 18, 327, 1961.
21. G. V. Schulz, Z. phys. Chem., 43, 25, 1939.
22. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 164, 1954.
23. Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.

24. G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., **32**, 249, 1959.
 25. L. B. Genung, Analyt. Chem., **36**, 1817, 1964.
 26. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **3**, 1863, 1961.
 27. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **16**, 565, 1948.
 28. M. L. Hunt, S. Newman, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., **60**, 1278, 1956.
 29. W. Brown, Arkiv kemi, **18**, 227, 1961.
 30. W. R. Moore, J. Russell, J. A. Epstein, Chem. and Chem. Industry, (Lond.), 1953, № 12, 1339.
 31. P. J. Flory, T. G. Fox, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1904, 1951.
 32. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolymeren Forsch., **3**, 196, 1963.
 33. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
 34. H. Benoit, J. Polymer Sci., **3**, 376, 1948.
 35. P. Debay, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., **16**, 573, 1948.
-

**STUDY OF MACROMOLECULAR CHARACTERISTICS
OF CELLULOSE ACETATES BY MEANS OF SPEED
SEDIMENTATION IN ACETONE**

V. M. Golubev, S. Ya. Frenkel

Summary

Average hydrodynamic molecular weights and parameters in Mark — Kuhn — Hauwink's equations for intrinsic viscosity and sedimentation coefficients for cellulose acetate solutions in acetone have been found by means of speed ultracentrifugation and gradient viscosimetry on the basis of Flory — Mandelkern — Tsvetkov's envariant. Estimation of polydispersity of the studied samples on ratios of M_{sn} to the number average molecular weight and directly on the dispersion on sedimentation coefficient prove moderate polydispersity of the samples and close correspondence of viscosimetric average and sedimentation average molecular weights to the value M_{sn} . Invalidity of calibration of the mentioned ratios on the number average molecular weight has been shown. Using sedimentation and viscosity data conformation of cellulose acetate molecules has been estimated in terms of persistent length. It has been proposed method of determination of undisturbed dimensions of semirigid macromolecules on viscosity in nonideal solvents excluding effects of rigidity and permeability. Sedimentation coefficients have been calculated by using the method not requiring the exact determination of the beginning of sedimentation for the systems where the effects of hydrostatic compression and sectoral diluting are developed.